



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025199

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C07D277/56
A01N 43/78
C07D417/12
C07D417/12
C07D417/12
C07D417/12

(21)Application number : 05-112490

(22)Date of filing : 16.04.1993

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(72)Inventor : TANAKA KENICHI
YAMAGUCHI KATSUYA
FUKUHARA FUMIO
KAWADA HIROSHI
INAYOSHI CHIEKO
KASAHARA IKU

(30)Priority

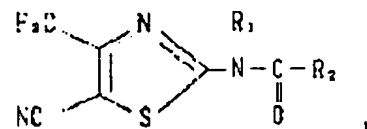
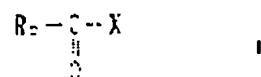
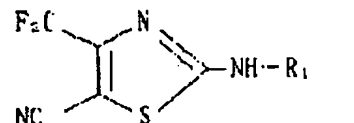
Priority number : 04122787 Priority date : 17.04.1992 Priority country : JP

(54) THIAZOLE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new thiazole derivative having germicidal action on drug resistant microorganisms and useful for preventing and treating plant disease injuries as a germicide in agriculture and horticulture by acylating 2-amino-4-trifluoromethyl-5-cyano-thiazole.

CONSTITUTION: 2-Chloro-4-trifluoromethyl-5-thiazole carboxylic acid is allowed to react with thionyl chloride under heating to afford a carbonyl chloride derivative, which is then treated with ammonia water to give an alkoxide derivative. The alkoxide derivative is allowed to react with phosphorus oxychloride under heating to afford 2-chloro-5-cyano-4-trifluoromethylthiazole. Then the compound is treated with an alkylamine to give an 2-alkylamino derivative expressed by formula I (R₁ is H or alkyl) and the derivative of formula I is allowed react with an acid halide compound of formula II [R₂ is (substituted)phenyl, (substituted)alkyl, etc.; X is halogen, etc.] to provide the objective new thiazole compound expressed by formula III having excellent germicidal properties.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25199

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 277/56				
A 0 1 N 43/78		D 8930-4H		
C 0 7 D 417/12	2 1 3	9051-4C		
	2 3 3			
	3 0 7			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-112490

(22)出願日 平成5年(1993)4月16日

(31)優先権主張番号 特願平4-122787

(32)優先日 平4(1992)4月17日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

(72)発明者 田中 健一

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 山口 克也

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 福原 文雄

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

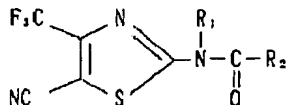
(54)【発明の名称】 チアゾール誘導体

(57)【要約】

【目的】 殺菌性のすぐれた新規化合物を提供する。この化合物を有効成分として含有する殺菌剤を提供する。

【構成】 一般式

【化1】



(式中、R₁ は水素またはアルキル基を表し、R₂ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素

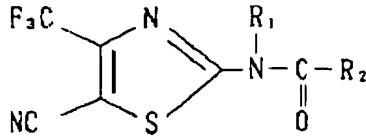
原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表されるチアゾール誘導体およびこれを有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

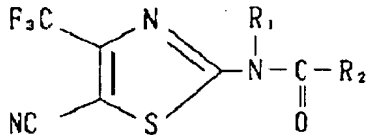
【化1】



(式中、R₁ は水素またはアルキル基を表し、R₂ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表されるチアゾール誘導体。

【請求項2】 請求項1記載の一般式

【化2】



(式中、R₁ は水素またはアルキル基を表し、R₂ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表されるチアゾール誘導体を、有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、殺菌剤として有用な、新規チアゾール誘導体に関するものである。

2

【0002】

【従来の技術】今日の農業の高い生産性が肥料、農薬および各種農業用資材を用いることによって、確保されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、農薬を連続施用することによって生じる、薬剤耐性菌の出現が大きな問題となってきており、殺菌剤として有用な新規な化合物の出現が待ち望まれているところである。本発明の目的は、殺菌作用を有する新規チアゾール誘導体を提供することにある。

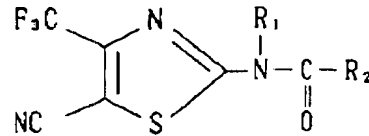
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、殺菌作用を有する新規化合物を開発するために鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は一般式

【0006】

【化3】



【0007】(式中、R₁ は水素またはアルキル基を表し、R₂ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表されるチアゾール誘導体、および【化3】(式中、R₁ は水素またはアルキル基を表し、R₂ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原

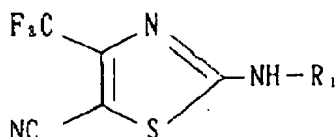
3

子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表されるチアゾール誘導体を、有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤を提供するものである。

【0008】本発明の化合物はいずれも新規化合物であり、次の反応によって製造することができる。すなわち一般式

【0009】

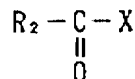
【化4】



【0010】(式中、R₁は水素またはアルキル基を示す。)で表される化合物と、一般式

【0011】

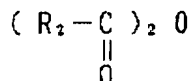
【化5】



【0012】(式中、R₂はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表される公知の酸ハライド化合物、あるいは一般式

【0013】

【化6】



【0014】(式中、R₂はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、フェニルアルキル基、ナフチル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、または環内に窒素原子を1～3個含む6員環(なお、該5員環および該6員環は窒素原子を1個もしくは2個含む場合には、残りの原子が炭素原子のみか、または酸素原子1個もしくは硫黄原子1個を含む複素環である)を示

4

し、上記のフリル基、チエニル基、環内に窒素原子を1～3個含む5員環、環内に窒素原子を1～3個含む6員環は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基から選ばれる1～3個の置換基を有していても良い。)で表される公知の酸無水物化合物とを反応させることにより、製造することができる。

【0015】上記製造法において、反応は通常適当な塩基の存在下に行われる。塩基としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基、ナトリウムメトキシド、水素化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

【0016】さらに上記製造法においては、反応は無溶媒または不活性溶媒の存在下に行われる。使用し得る溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の極性溶媒が挙げられる。

【0017】上記製造法における反応温度は、通常室温から溶媒の還流温度の範囲である。さらに、反応時間を短縮する必要がある場合には、加熱するのが好ましい。

【0018】本発明化合物を製造するに際して、中間体となる一般式【化4】で表される化合物は、やはり新規化合物であり、次の方法により製造することができる。

【0019】すなわち、公知の方法で合成することができる2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボン酸【I】(J.Heterocyclic Chem., 22 1621 (1985))を塩化チオニルにより酸クロリド誘導体【II】とし、次にアンモニア水と反応させることにより、アミド誘導体【III】を得る。次にこの【III】をオキシ塩化リン等の適当な脱水剤と反応させることにより、2-クロロ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール【IV】を得る。この化合物【IV】をジオキサン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の溶媒中で、アンモニア水あるいは種々のアルキルアミンと反応させることにより、新規な化合物【化4】を得ることができる。

【0020】本発明の殺菌剤は、一般式【化3】で表されるチアゾール誘導体を有効成分として含有する。これらのチアゾール誘導体は新規化合物であり、薬剤耐性菌に対する効果が期待される。本発明の殺菌剤を農業用として使用する場合には、その目的に応じて、一般的な農業製造技術により、当該化合物を各種担体、添加物と混合して、水和剤、乳剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤等、種々の形態として用いることができる。さらに本発明化合物は、工業用殺菌剤としても有用である。例えばバチルス属、シュドモナス属、アスベルギルス属、ペニシリウム属、サッカロマイセス属等に優れた抗菌活性を示

10

20

30

40

50

す。

【0021】農業用として使用する場合に添加する担体のうち、液状担体としては、通常の有機溶媒が使用される。固体担体としては、通常の粘土鉱物、軽石等が使用される。また、製剤に際して乳化性、分散性、展着性等を付与するために、界面活性剤を添加することができる。さらに、肥料、除草剤、殺虫剤、他の殺菌剤等の農薬と混合して使用することもできる。

【0022】殺菌剤として使用するためには、有効成分化合物を、所望する効果が発現されるように充分施用する必要がある。その施用量は20~2000g/haの範囲で施用することが可能であるが、一般的には100~1000g/haの範囲が適当である。有効成分の含有率を0.1~50%として水和剤、乳剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤の形態に製剤化して用いる。

【0023】乳剤は、有効成分を農業的に使用可能な有機溶媒に溶解し、溶媒可溶性乳化剤を添加することによって、製剤できる。溶媒としては、キシレン、オルトクロロトルエン、シクロヘキサノン、イソホロン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、またはこれらの混合物を使用することができる。特に適する溶媒は、芳香族系炭化水素とケトン類および極性溶媒の混合溶媒である。乳化剤として用いる界面活性剤は、量的には乳剤の1~20重量%を使用する。またその種類は、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性のいずれも使用することができる。有効成分の濃度は、0.5~50重量%、好ましくは5~30重量%の範囲が適当である。

【0024】前記の界面活性剤の具体例は次の通りである。陰イオン界面活性剤としては、アルキル硫酸塩エステル、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ナフチルメタンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩が挙げられる。陽イオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルが挙げられる。

【0025】水和剤は、不活性微粉化固体担体および界面活性剤に、有効成分を添加して製剤する。有効成分は2~50重量%の範囲内で、また界面活性剤は1~20重量%で混合するのが一般的である。不活性微粉化固体担体としては、天然に産出する粘土、ケイ酸塩、シリカ

およびアルカリ土類金属の炭酸塩が使用できる。これらの代表例は、カオリン、ジークライト、タルク、ケイソウ土、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムおよびドロマイト等である。乳化剤、展着剤、分散剤としては、一般に使用されている陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、およびこれらを混合したものを用いることができる。また各界面活性剤の系統としては、乳剤に使用される系統と同様のものを用いることができる。

【0026】粉剤は、タルク、微粉化粘土、葉ロウ石、ケイソウ土、炭酸マグネシウム等の粉剤製造に常用される不活性担体に対して、有効成分を配合することによって製剤する。有効成分の濃度は、0.1~20重量%で、特に0.5~5重量%の範囲が適当である。

【0027】粒剤は、有効成分を不活性微粉化担体、例えばベントナイト、ケイソウ土、カオリンクレーまたはタルクと混合し、水と混練して造粒機によって作製する。別法としては、あらかじめ造粒して粒度範囲を15~30メッシュ程度に整えた粒状担体や、天然の軽石、酸性白土、ゼオライトを破碎して粒度範囲を整えた粒状鉱物に対して、有効成分と展着剤を溶解した溶液を付着させることによって、作製することもできる。このような粒剤の有効成分濃度は0.2~20重量%で、特に1~10重量%の範囲が適当である。

【0028】フロアブル剤は、有効成分を微粉化し、界面活性剤および水と混合したものであり、ここで使用される界面活性剤は、乳剤用に挙げた陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および非イオン界面活性剤のいずれもが、単独もしくは混合して用いられる。使用量は、1~20重量%で混合するのが一般的である。有効成分は1~50重量%、好ましくは2~20重量%の範囲が適当である。

【0029】前記一般式【化3】で表される本発明化合物は、その優れた抗菌活性により、広範囲の微生物によって引き起こされる植物病害に対して、農園芸用殺菌剤として効果を発揮する。例えばトマト疫病、ブドウべと病、各種のうどんこ病、リンゴ黒星病、ムギさび病、ムギ腐枯病、イネいもち病、イネ紋枯病、各種の灰色かび病、イネ籾枯細菌病、キュウリ斑点細菌病等に対して優れた防除効果を示す。また、本発明化合物は、優れた予防効果を示すのみならず、優れた治療効果を有することから、感染後の処理による病害防除が可能である。

【0030】本発明に関わる代表的化合物を【表1】~【表9】に示した。以下、個々の化合物を表す場合には【表1】~【表9】の化合物 No.を使用する。

【0031】

【表1】

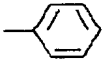
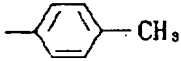
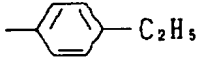
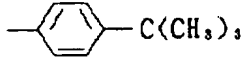
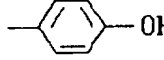
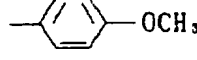
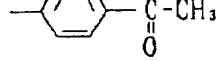
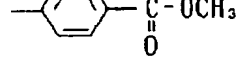
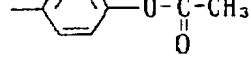
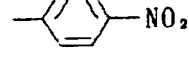
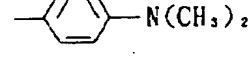
10

20

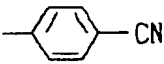
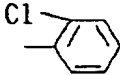

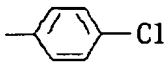

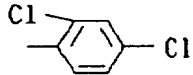
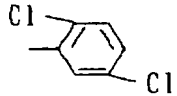
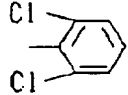
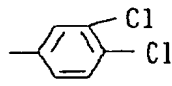
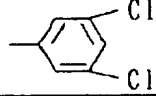
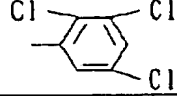
30

40

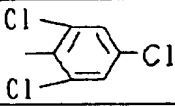
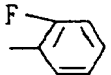
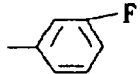
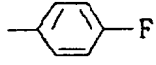
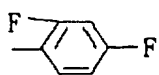
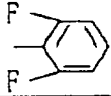
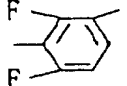
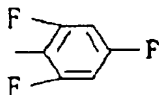
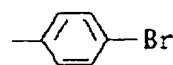
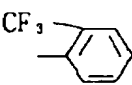
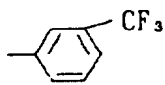
〔表1〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点 (°C)
1	-H		206~207
2	-H		198~199
3	-H		183~184
4	-H		216~217
5	-H		237~239
6	-H		233~234
7	-H		189~190
8	-H		159~160
9	-H		219~220
10	-H		263°C 分解
11	-H		248~249

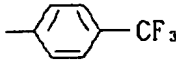
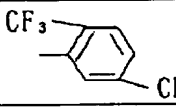
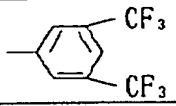
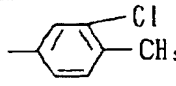
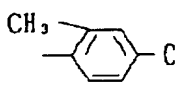
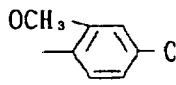
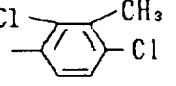
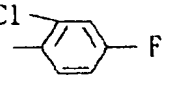
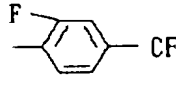
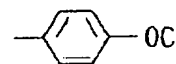
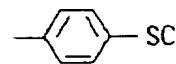
〔表2〕

化合物No.	-R ₁	-R ₂	融点 (℃)
12	-H		210~211
13	-H		138~139
14	-H		152~153
15	-H		128~129
16	-H		140~141
17	-H		166~167
18	-H		184~185
19	-H		180~181
20	-H		241~242
21	-H		205~206
22	-H		157~158

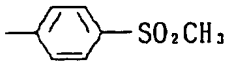
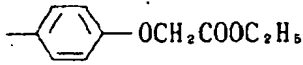
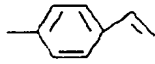
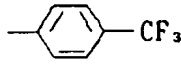
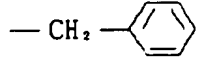
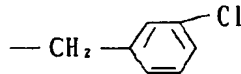
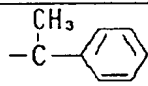
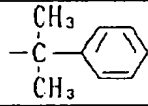
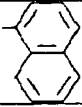
〔表3〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点 (℃)
23	-H		185~186
24	-H		180~182
25	-H		188~189
26	-H		196~198
27	-H		156~157
28	-H		183~184
29	-H		169~171
30	-H		207~209
31	-H		203~205
32	-H		171~172
33	-H		124~125

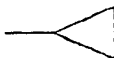
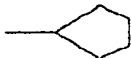
〔表4〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点 (°C)
34	-H		199~202
35	-H		117~118
36	-H		161~162
37	-H		207~208
38	-H		214~215
39	-H		182~183
40	-H		169~170
41	-H		117~118
42	-H		164~165
43	-H		164~165
44	-H		218~220



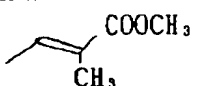
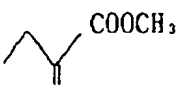



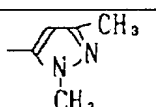
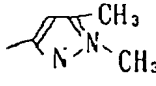
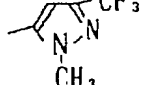
〔表5〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点 (°C)
45	-H		249~250
46	-H		174~175
47	-H		192~193
48	-CH ₃		98~99
49	-H		162~163
50	-H		138~139
51	-H		133~134
52	-H		128~129
53	-H		135~136
54	-H	-CH ₃	158~159
55	-H	-C ₂ H ₅	102~103

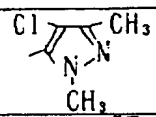
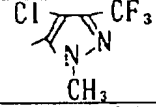
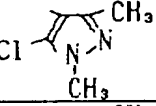
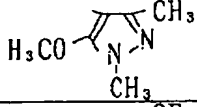
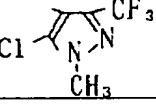

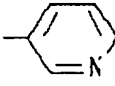
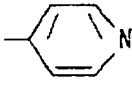
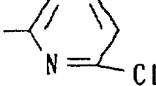
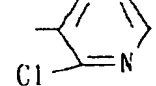
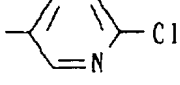
〔表6〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点 (°C)
56	-H	i-C ₃ H ₇ -	156~157
57	-H	n-C ₄ H ₉ -	106~107
58	-H	i-C ₄ H ₉ -	124~125
59	-H	t-C ₄ H ₉ -	141~142
60	-H	n-C ₅ H ₁₁ -	90~91
61	-H	n-C ₅ H ₁₁ -	79~80
62	-H	-CH ₂ CN	177~178
63	-H	-CH ₂ OCH ₃	97~98
64	-H	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	116~117
65	-H		161~162
66	-H		179~181

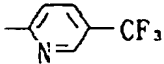
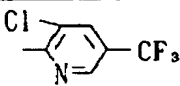
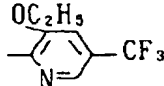

(表7)

化合物No.	-R ₁	-R ₂	融点 (°C)
67	-H	-CF ₃	260°C分解
68	-H		135~136
69	-H		161~162
70	-H		158~159
71	-H		
72	-H		209~210
73	-H		173~175
74	-H		194~195
75	-H		241~242
76	-H		216~217
77	-H		197~198

〔表8〕

化合物No.	-R ₁	-R ₂	融点 (℃)
78	-H		155~156
79	-H		128~129
80	-H		182~183
81	-H		194~195
82	-H		194~195
83	-H		205~206
84	-H		203~204
85	-H		241~242
86	-H		210~212
87	-H		220~221
88	-H		198~199

〔表9〕

化合物No	-R ₁	-R ₂	融点(℃)
89	-H		129~130
90	-H		93~94
91	-H		161~162
92	-H		183~184

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例（合成例、製剤例および試験例）により具体的に説明するが、本発明はもちろ

【0041】〔合成例1〕2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボニルクロリドの合成
2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボン酸117.3gをジオキサン1.1lに溶解し、塩化チオニル185ml、触媒量のN,N-ジメチルホルムアミドを加えて、2.5時間加熱還流した。反応液から減圧下で溶媒留去し、無色油状物である目的物124.1gを得た。収率98%。

【0042】〔合成例2〕2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボキサミドの合成
2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボニルクロリド124.1gをジオキサン1.1lに溶解し、28%アンモニア水290ml中に室温で滴下し、1時間室温でかく拌した。反応終了後、反応液を希塩酸で中和して酢酸エチルで抽出し、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をトルエン-ヘキサン混合溶媒で再結晶後、目的物98.5gを得た。収率86.1%、融点89~90℃。

【0043】〔合成例3〕2-クロロ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾールの合成
2-クロロ-4-トリフルオロメチル-5-チアゾールカルボキサミド43.3gをN,N-ジメチルホルムアミド160mlに溶解し、これにオキシ塩化リン120mlを40℃以下で滴下し、滴下終了後70℃で3時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、炭酸ナトリウムで中和後、酢酸エチルで抽出した。抽出液を水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧

下で溶媒留去し、無色油状物である目的物38.2gを得た。収率95.7%。

20 【0044】〔合成例4〕2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾールの合成
2-クロロ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール1.0gをテトラヒドロフラン40mlに溶解し、これに28%アンモニア水9mlを滴下し、滴下終了後、室温で8時間かく拌した。反応終了後、反応液を水中に入れ、希塩酸で中和後、酢酸エチルで抽出した。抽出液を水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をトルエン-ヘキサン混合溶媒で再結晶後、目的物0.82gを得た。収率90.3%、融点166~167℃。

30 【0045】〔合成例5〕5-シアノ-2-メチルアミノ-4-トリフルオロメチルチアゾールの合成
2-クロロ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール1.2gをテトラヒドロフラン40mlに溶解し、10℃以下で40%メチルアミン水溶液を1.32g滴下した。滴下終了後、室温で2時間かく拌し、反応終了後に反応液を水中に入れ、希塩酸で中和後、酢酸エチルで抽出した。抽出液を水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をトルエン-ヘキサン混合溶媒で再結晶後、目的物1.11gを得た。収率90.3%、融点125~126℃。

40 【0046】〔合成例6〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-4-クロロベンズアミド（化合物No.15）の合成
2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール0.2gをアセトン30mlに溶解し、4-クロロベンゾイルクロリド0.2gと炭酸カリウム0.3gを加えて、室温で3時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム

水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 0.21 g を得た。収率 63.5%、融点 128~129℃。

【0047】〔合成例7〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-プロピオンアミド (化合物 No.55) の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.8 g をジオキサン 50 ml に溶解し、プロピオニルクロリド 0.8 ml、トリエチルアミン 1.2 ml を加え、60℃で6時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出して、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 0.68 g を得た。収率 74.6%、融点 102~103℃。

【0048】〔合成例8〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-トリフルオロアセトアミド (化合物 No.67) の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.8 g をジオキサン 50 ml に溶解し、無水トリフルオロ酢酸 0.7 ml、トリエチルアミン 0.7 ml を加え、室温で2時間かく拌した。反応終了後に、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後に、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物を酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒で再結晶後、目的物 1.03 g を得た。収率 86.0%、260℃分解。

【0049】〔合成例9〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-N-メチル-4-トリフルオロメチルベンズアミド (化合物 No.48) の合成

5-シアノ-2-メチルアミノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 1.1 g をジオキサン 50 ml に溶解し、4-トリフルオロメチルベンゾイルクロリド 1.6 ml、トリエチルアミン 1.5 ml を加え、60℃で2時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をトルエン-ヘキサン混合溶媒で再結晶後、目的物 1.10 g を得た。収率 54.1%、融点 98~99℃。

【0050】〔合成例10〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-シクロペンタンカルボキサミド (化合物 No.66) の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.8 g をジオキサン 50 ml に溶解し、シクロペンタンカルボニルクロリド 1.2 g、トリエチルアミン

1.5 ml を加え、60℃で6時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 0.78 g を得た。収率 65.1%、融点 179~181℃。

【0051】〔合成例11〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-1-ナフトアミド (化合物 No.53) の合成

5-シアノ-2-メチルアミノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.7 g をジオキサン 40 ml に溶解し、1-ナフトイルクロリド 1.4 g、トリエチルアミン 1.3 ml を加え、60℃で4時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をトルエン-ヘキサン混合溶媒で再結晶した後、目的物 0.78 g を得た。収率 62.0%、融点 135~136℃。

【0052】〔合成例12〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-2-チオフエンカルボキサミド (化合物 No.74) の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.7 g をジオキサン 40 ml に溶解し、2-チオフエンカルボニルクロリド 1.1 g、トリエチルアミン 1.3 ml を加え、60℃で4時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 1.13 g を得た。収率 81.3%、融点 194~195℃。

【0053】〔合成例13〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-4-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-5-ピラゾールカルボキサミド (化合物 No.79) の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 1.5 g をピリジン 40 ml に溶解し、4-クロロ-1-メチル-3-トリフルオロメチル-5-ピラゾールカルボニルクロリド 3.8 g を加え、室温で2時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、炭酸ナトリウム水溶液、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 1.86 g を得た。収率 70.5%、融点 128~129℃。

【0054】〔合成例14〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-2-ピリジンカルボキサミド (化合物 No.83) の合成

10

20

30

40

50

27

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 1.6 g をピリジン 30 ml に溶解し、2-ピリジンカルボニルクロリド 3.5 g を加え、室温で2時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 1.42 g を得た。収率 57.5%、融点 205~206℃。

【0055】〔合成例15〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジンカルボキサミド(化合物 No.90)の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 0.8 g をジオキササン 30 ml に溶解し、3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジンカルボニルクロリド 1.0 g、トリエチルアミン 0.6 ml を加え、60℃で3時間かく拌した。反応終了後反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 0.98 g を得た。収率 59.0%、融点 93~94℃。

【0056】〔合成例16〕N-(5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール-2-イル)-2-ピラジンカルボキサミド(化合物 No.92)の合成

2-アミノ-5-シアノ-4-トリフルオロメチルチアゾール 1.2 g をピリジン 30 ml に溶解し、2-ピラジンカルボニルクロリド 1.8 g を加え、室温で4時間かく拌した。反応終了後、反応液を氷水中に入れ、酢酸エチルで抽出後、希塩酸、水、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、目的物 1.56 g を得た。収率 83.9%、融点 183~184℃。

【0057】以下、本発明の組成物を剤型別に製剤例として具体的に示す。

【0058】〔製剤例1(乳剤)〕

化合物 No.12	20部
オルトクロロトルエン	40部
シクロヘキサノン	35部
ソルボール 900B	5部

「ソルボール」：東邦化学工業(株)商標

以上を均一に混合溶解し、本発明の乳剤を得た。

【0059】〔製剤例2(水和剤)〕

化合物 No.4	25部
カオリンクレー	57部
ソルボール 5039	9部

28

ソルボール 5060 9部

以上を混合粉碎し、本発明の水和剤を得た。

【0060】〔製剤例3(粉剤)〕

化合物 No.19 5部

カオリンクレー 95部

以上を混合粉碎し、本発明の粉剤を得た。

【0061】〔製剤例4(粒剤)〕

化合物 No.46 6部

ベントナイト 44部

タルク 44部

リグニンスルホン酸塩ソーダ 6部

以上を均一に混合粉碎し、水を加えて練り、造粒してから乾燥し、本発明の粒剤を得た。

【0062】〔製剤例5(フロアブル剤)〕

化合物 No.24 10部

エチレングリコール 6部

ソルボール 3078 6部

ソルボール 7512 1部

水 77部

以上を均一に混合粉碎し、本発明のフロアブル剤を得た。

【0063】〔製剤例6(乳剤)〕

化合物 No.38 10部

イソホロン 22部

オルトクロロトルエン 28部

キシレン 22部

ソルボール 900A 9部

ソルボール 900B 9部

以上を均一に混合溶解し、本発明の乳剤を得た。

【0064】以下、本発明化合物の糸状菌に対する防除効果について試験例をもって具体的に示す。

【0065】〔試験例1〕イネいもち病予防効果試験
直径7cmのプラスチックカップにイネ(品種：コシヒカリ)を栽培し、2葉期に達した時、製剤例1に基づいて製剤された各供試化合物を100ppmに調製して、供試化合物薬液10mlをスプレーガンを用いて散布した。各供試化合物につき1区10本の植物について2連制で処理を行った。薬剤処理1日後、各植物にイネいもち病の原因となるブリキュラリアオリゼ(Piricularia oryzae)の分生孢子懸濁液を接種した。この接種後、イネ植物を水分飽和条件、25℃暗所にて24時間培養し、次いで、25℃、12時間日長で6日間培養した。接種7日後に第1葉および第2葉の病斑割合を調査した。同時に薬剤処理を行わないコントロールについても、同様の条件で試験を実施した。〔数1〕の計算式によって防除価を求め、結果を〔表10〕に示した。

【0066】

〔数1〕

40

無処理区の病斑割合 - 処理区の病斑割合

防除価 =

× 100

無処理区の病斑割合

【0067】

* * 【表10】

(表10) イネいもち病予防効果試験結果

化合物 No.	防除価
2	100
6	100
9	100
12	100
19	100
24	100
31	100
36	100
41	100
43	100
47	100
49	100
54	100
56	100
57	100
59	100
63	100
66	100
68	100
84	100
90	100

【0068】〔試験例2〕コムギうどんこ病予防効果試験

直径7cmのプラスチックカップにコムギ(品種:農林61号)を栽培し、2葉期に達した時、製剤例2に基づいて製剤された各供試化合物を100ppmに調製し、供試化合物薬液10mlをスプレーガンを用いて散布した。各供試化合物につき、1区13本の植物について2連制で処理を行った。薬剤処理1日後、各植物にコムギうどんこ病の原因となるエルシフェグラミニス(Erysiphe gra

minis)の分生孢子懸濁液を接種した。この接種後、コムギ植物を20℃暗所で12時間培養し、次に、20℃、12時間日長で6日間培養した。接種7日後に第1葉および第2葉の病斑割合を調査した。同時に薬剤処理を行わないコントロールについても、同様の条件で試験を実施した。〔数1〕の計算式によって防除価を求め、結果を〔表11〕に示した。

【0069】

【表11】

〔表11〕コムギうどんこ病予防効果試験結果

化合物 No.	防除価
1	100
4	100
13	100
17	100
32	100
55	100
58	100
60	100
85	100
87	100

【0070】〔試験例3〕コムギ赤さび病予防効果試験
直径7cmのプラスチックカップにコムギ（品種：農林61号）を栽培し、2葉期に達した時、製剤例6に基づいて製剤された各供試化合物を100ppmに調製して、供試化合物薬液10mlをスプレーガンを用いて散布した。各供試化合物につき1区13本の植物について2連制で処理を行った。薬剤処理1日後、各植物にコムギ赤さび病の原因となるブシニア レコンディタ(Puccinia recondita)の分生孢子懸濁液を接種した。この接種後、コムギ30

* ギ植物を水分飽和条件、20℃暗所にて24時間培養し、次いで、20℃、12時間日長で6日間培養した。接種7日後に第1葉および第2葉の病斑割合を調査した。同時に薬剤処理を行わないコントロールについても、同様の条件で試験を実施した。〔数1〕の計算式によって防除価を求め、結果を〔表12〕に示した。

【0071】

〔表12〕

〔表12〕コムギ赤さび病予防効果試験結果

化合物 No.	防除価
23	100
27	100
28	100
30	100
80	100

【0072】〔試験例4〕コムギ腐枯病予防効果試験
直径7cmのプラスチックカップにコムギ（品種：農林61号）を栽培し、2葉期に達した時、製剤例5に基づいて製剤された各供試化合物を200ppmに調製して、供

試化合物薬液10mlをスプレーガンを用いて散布した。各供試化合物につき1区13本の植物について2連制で処理を行った。薬剤処理1日後、各植物にコムギ腐枯病の原因となるレプトセファエリア ノドラム(Leptospha

eria nodorum)の分生孢子懸濁液を接種した。この接種後、コムギ植物を水分飽和条件、20℃暗所にて48時間培養し、次いで、20℃、12時間日長で6日間培養した。接種7日後に第1葉および第2葉の病斑割合を調査し。同時に薬剤処理を行わないコントロールについて*

*も、同様の条件で試験を実施した。〔数1〕の計算式によって防除価を求め、結果を〔表13〕に示した。

〔0073〕

〔表13〕

〔表13〕コムギ腐枯病予防効果試験結果

化合物 No.	防除価
48	100
53	100
70	100

〔0074〕

※園芸用殺菌剤および工業用殺菌剤として好適である。

〔発明の効果〕本発明の化合物は新規化合物であり、農※20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
C07D 417/12

識別記号
333

片内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 川田 弘志
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 稲吉 智恵子
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 笠原 郁
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内